

ser 10/649,868

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256664

(P 2 0 0 0 - 2 5 6 6 6 4 A)

(43) 公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09K 9/02		C09K 9/02	B
// C07D333/18		C07D333/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-64447	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成11年3月11日(1999.3.11)	(72) 発明者	入江 正浩 福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-706号
		(72) 発明者	河合 壮 福岡県福岡市東区名島4丁目11番地-12号
		(74) 代理人	100087675 弁理士 筒井 知

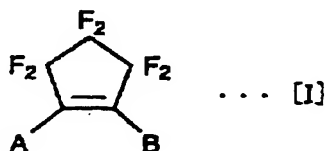
(54) 【発明の名称】 屈折率を光制御できるフォトクロミックアモルファス材料

(57) 【要約】

【課題】 結晶性を持たないフォトクロミックアモルファス材料、特に、その大きな屈折率変化を利用して光スイッチへの応用が可能なフォトクロミックアモルファス材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つのt-ブチル基が置換したジヘテロ5員環からなるヘテロアリアル部を有するジヘテロアリアルエテン系化合物、好ましくは下記の式[I]で表わされる化合物からなるフォトクロミックアモルファス材料。式[I]中、AおよびBはヘテロ5員環であり、これに少なくとも1つのt-ブチル基が置換している。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

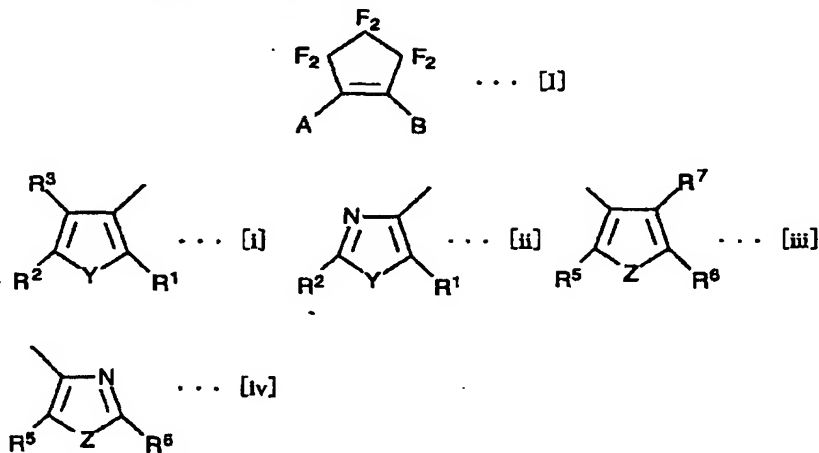
【請求項 1】 少なくとも 1 つの  $\pi$ -ブチル基が置換したジヘテロ 5 員環からなるヘテロアリール部を有するジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミックアモルファス材料。

【請求項 2】 該ヘテロ 5 員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、フラン環、セレ

ノフェン環のいずれかである請求項 1 記載のフォトクロミックアモルファス材料。

【請求項 3】 該ジヘテロアリールエテン系化合物が一般式 [I] で表わされる請求項 1 または 2 に記載のフォトクロミックアモルファス材料。

【化 1】



(一般式 [I] において、A は置換基 [i] または [ii] (置換基 [i] および [ii] において、R<sup>1</sup> はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、または R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> とは互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されていてもよい複素環を形成して

もよい。Y は -O-、-S- または -NR<sup>4</sup>- (R<sup>4</sup> は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす) を表わす) を表わす、B は置換基 [iii] または [iv] (置換基 [iii] および [iv] において、R<sup>5</sup> はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表わし、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、または R<sup>6</sup> と R<sup>7</sup> とが互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されてもよい複素環を形成してもよい。Z は -O-、-S- または -NR<sup>4</sup>- (R<sup>4</sup> は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす) を表わす) を表わす、上記 R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup> の少なくとも 1 つに  $\pi$ -ブチル基が含まれる。)

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック材料に関し、特に、屈折率を光制御できるアモルファスのフォトクロミック材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 フォトクロミック材料とは、光的作用により色の異なる 2 つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料を言う。このフォトクロミック材料は、光照射により、色のみならず屈折率、誘電率、酸化/還元電位など様々の物性が可逆に変化することから、光機能材料としての応用が期待されている。これまでのフォトクロミック分子、分子集合体は、いずれも媒体に溶解した状態 (分子分散された状態) でしか機能を発揮できないため、固相状態で使用する場合は、高分子に分散する必要があった。高分子に分散した場合、媒体の剛直性のためフォトクロミック反応性が減少する、溶解性が制限されるため分散度を上げ大きな物性変化を光誘起することが困難である、副反応が起りやすいなどの欠点があった。これらの欠点を克服するには、バルクアモルファス状態においてもフォトクロミック反応する分子を開発することが必須である。しかし、これまで開発されてきたフォトクロミック分子はいずれもアモルファス状態が不安定で、長期間保存すると結晶化する欠点があり、光記録、光スイッチなどのオプトエレクトロニクス材料として用いるのは困難であった。

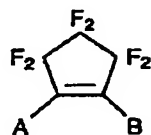
【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、ジヘテロアリールエテン系化合物を利用して、結晶性を持たないフォトクロミックアモルファス材料、特

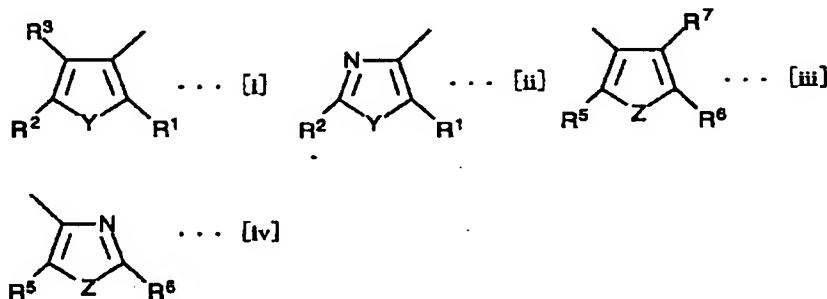
に、その大きな屈折率変化を利用して光スイッチへの応用が可能なフォトクロミックアモルファス材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ジヘテロアリールエテンのフォトクロミック反応性を維持したまま、アモルファス材料を得るために、様々の置換位置、置換基を検討した結果、ヘテロアリール基に嵩高い $t$ -ブチル基を導入するのが有効であることを見出し本発明を導き出した。すなわち本発明の要旨は、少なくとも1



... [I]



【0006】（一般式[I]において、Aは置換基[i]または[ii]（置換基[i]および[ii]において、R'はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わし、R'およびR'それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR'とR'とは互いに連結して置換されてもよい炭素環もしくは置換されていてもよい複素環を形成してもよい。Yは-O-、-S-または-NR'-

（R'は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす）を表わす）を表わし、

【0007】Bは置換基[iii]または[iv]（置換基[iii]および[iv]において、R'はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表わし、R'およびR'はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基または置換されていてもよいアリール基を表わすか、またはR'とR'とは互いに連結して置換されていてもよい炭素環もしくは置換されていてもよい複素環を形成してもよい。Zは-O-、-S-または-NR'-（R'は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす）を表わす）を表わし、上記R'-R'の少なくとも1つに $t$ -ブチル基が含まれる。）

50

つの $t$ -ブチル基が置換したジヘテロ5員環からなるヘテロアリール部をもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミックアモルファス材料、より好ましくは該ヘテロ5員環がピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかであり、さらに好ましくは、該ジヘテロアリールエテン系化合物が一般式[I]で表わされるフォトクロミックアモルファス材料に関する。

【0005】

【化2】

【0008】

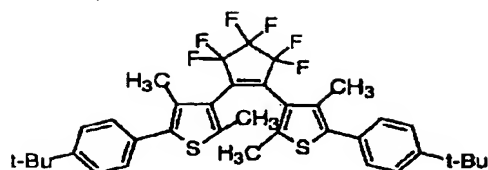
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本発明は、 $t$ -ブチル基を少なくとも一つヘテロアリール部にもつジヘテロアリールエテン系化合物からなるフォトクロミックアモルファス材料が、光反応により効率のよいフォトクロミック反応し、また、大きな屈折率変化する（ $\Delta n \sim 0.04$ ）ことを見出したことに基づくものである。すなわち、本発明のフォトクロミック材料は、光異性化反応によって屈折率を連続的に制御することができる。このような本発明のフォトクロミック材料を構成するジヘテロアリールエテン系化合物は、一般に、図1に示すようなエテン構造に、2個のヘテロ5員環が結合した化合物を指称する。

【0009】ヘテロ5員環としては、ピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、セレンフェン環のいずれかが好ましく、これらのヘテロ5員環の2つからなるヘテロアリール部に少なくとも1つの $t$ -ブチル基が置換したものをを用いる。また、エテン構造として好ましいのは図1の(a)に示すようなフッ素を含むものである。かくして、本発明のフォトクロミック材料を構成するのに好ましいジヘテロアリールエテン系化合物は上述の一般式[I]で表わされるものであり、具体例として下記の化合物[II]、[III]などが挙げられる。

【0010】

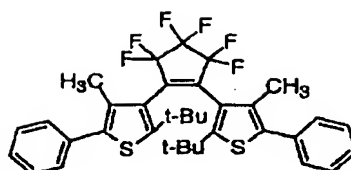
【化3】

5



[II]

6



[III]

【0011】いずれの分子もアモルファスガラスを形成し、また大きい屈折率変化を示した。

#### 【0012】

【実施例】次に本発明を実施例により更にくわしく説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

(1) 次の方法に従い、*t*-ブチル基をもつジヘテロアリールエテン化合物(II)を合成した。

【0013】a) 2, 4-ジメチルチオフェン37.5g (344mmol)を酢酸1450mlに溶かし、窒素雰囲気下で水冷却しながら、臭素106.8g(688mmol)を滴下した。室温で終夜攪拌後、エーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後にヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより2, 4-ジブromo-3, 5-ジメチルチオフェン60.9gを得た。収率は67%であった。

【0014】b) 2, 4-ジブromo-3, 5-ジメチルチオフェン20g(74.8mmol)を無水THFに溶解させ、-60℃で15%*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液50mlを滴下した。30分間攪拌した後、トリブチルボロン酸エステル30mlを滴下し、終夜攪拌した。反応終了後、エーテルにより抽出後再結晶により2-ジヒドロキシボウ素化-4-ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン12.49g(50.8mmol)を得た。収率は68.6%であった。

【0015】c) 2-ジヒドロキシボウ素化-4-ブromo-3, 5-ジメチルチオフェン12.49g(50.8mmol)を100mlのTHFに溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム2.94g、4-ブromo-*t*-ブチルベンゼン10.83g(50.8mmol)を加えた。さらに20wt%重炭酸ナトリウム水溶液を100ml加えて5時間加熱還流した。室温に戻し、クロロホルムで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、ヘキサンを移動層としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより3-ブromo-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-2, 4-ジメチルチオフェン9.8g(30.5mmol)を得た。

【0016】3-ブromo-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-2, 4-ジメチルチオフェンのNMRを重クロロホルムを溶媒として測定したところ、1.36ppm(s, 9H)に*t*-ブチル基、2.28ppm(s, 3H)と2.43ppm(s, 3H)にメチル基、7.32-7.45ppm(m, 4H)にフェニル基に帰属されるピークが検出された。また元素分析の結果、計算値C:59.18%、H:5.93%に対して実測値C:59.44%、H:5.92%

であった。

【0017】d) 3-ブromo-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-2, 4-ジメチルチオフェン1.29g(4mmol)を20mlのTHFに溶かし、窒素雰囲気下-78℃で冷却した後に、3.75mlの*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M, 6mmol)を滴下した。1時間攪拌後、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロ-1-ペンテン(0.268ml, 2mmol)を加えた。終夜攪拌後、エーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去後ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。さらにヘキサンを移動層としてシリカゲルカラムHPLCおよびクロロホルムを移動層とするGPCにより精製した。1, 2-ビス(5-(4-*t*-ブチルフェニル)-2, 4-ジメチルチオフェン-3-イル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン(化合物I)0.69g(0.96mmol)を得た。収率は48%であった。

【0018】e) 1, 2-ビス(5-(4-*t*-ブチルフェニル)-2, 4-ジメチルチオフェン-3-イル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンのNMRを重クロロホルムを溶媒として測定したところ、1.32ppm(s, 18H)に*t*-ブチル基、2.07ppm(d, 6H)と2.32ppm(d, 6H)にメチル基、7.26-7.40ppm(m, 8H)にフェニル基に帰属されるピークが検出された。また元素分析の結果、計算値C:67.25%、H:5.80%に対して実測値C:66.87%、H:5.80%であった。

【0019】f) このようにして得られた化合物[II]のヘキサン溶液あるいはトルエン溶液をガラス、石英、サファイア、シリコンなどの平滑板およびプリズム上にスピンコートすることにより0.1μmから2μmの任意の厚さの無色透明なアモルファス薄膜を調整することができた。

#### 【0020】実施例2

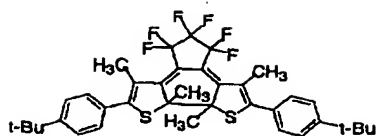
実施例1により得られた、化合物[II]のフォトクロミック反応を調べた。溶液中でのλ<sub>max</sub>は570nm、アモルファス薄膜でのλ<sub>max</sub>は584nmであった。

#### 【0021】実施例3

a) 化合物[II]のヘキサン溶液(2.5g/l)を攪拌しながら超高压水銀ランプを光源として313nmの光を照射したところ、青色に着色した。この溶液を濃縮後、ヘキサンを移動層とするシリカゲルカラムHPLCで分画採取することにより下に示す化合物の閉環体、化合物[IV]を単離した。

【0022】

【化4】



【IV】

【0023】b) 化合物【IV】のトルエンまたはヘキサン溶液を用いてガラス、石英、サファイア、シリコンなどの平滑板およびプリズム上にスピコートすることにより0.1 $\mu$ mから2 $\mu$ mの任意の厚さの青色のアモルファス薄膜を調整することができた。

## 【0024】実施例4

実施例1の化合物【II】の熱分析測定を行ったところ、およそ68℃付近にガラス転移に相当すると考えられる比熱の変化を観測した。すなわち、化合物【II】は室温で

安定なガラス状態を示すことが熱分析により明らかになった。

## 【0025】実施例5

化合物【II】のアモルファス薄膜の屈折率をプリズムカップラー法により測定したところ、波長817の半導体レーザー光においては1.5514、波長633nmのヘリウムネオンガスレーザー光においては1.5627であった。化合物【IV】のモルファスの薄膜の屈折率は同様に波長817の半導体レーザー光においては1.585、波長633nmのヘリウムネオンガスレーザー光においては1.5662以上であった。また、光異性化途中の状態では、これらの屈折率の中間の屈折率を示し、光異性化の進展に伴い屈折率を連続的に制御することが可能であった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトクロミック材料を構成するジヘテロアリールエテン系化合物におけるエテン構造を例示する。

【図1】

